

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-235210

⑬ Int. Cl.⁴

織別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月15日

C 01 F 7/39

7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アルミナの製造方法

⑯ 特 願 昭61-78025

⑰ 出 願 昭61(1986)4月4日

⑱ 発 明 者	山 田 明 文	長岡市経町1丁目38番地の313
⑲ 発 明 者	清 水 武 明	長岡市深沢町1769番地の1
⑲ 発 明 者	番 川 昌 宏	宮城県宮城郡宮城町みやぎ台2丁目3番地の13
⑳ 出 願 人	ケーデーケー株式会社	高萩市大字安良川字下ノ内363番地
㉑ 出 願 人	山 田 明 文	長岡市経町1丁目38番地の313
㉒ 出 願 人	清 水 武 明	長岡市深沢町1769番地の1
㉒ 出 願 人	番 川 昌 宏	宮城県宮城郡宮城町みやぎ台2丁目3番地の13
㉓ 代 理 人	弁理士 杉 林 信義	

明 細 書

1. 発明の名称

アルミナの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(イ)ないし(ハ)の工程を含むアルミナの製造法。

(イ) 酸性アルミニウム水溶液を塩基性物質で中和して水酸化アルミニウムを生成させる工程。

(ロ) 前記水酸化アルミニウムをシュウ酸とシュウ酸アンモニウムとの混液に溶解し、これを濃縮して、アルミニウムをシュウ酸錯体として晶析させる工程。

(ハ) 前記シュウ酸錯体を加熱してアルミナに熱分解する工程。

(2) 酸性アルミニウム水溶液が酸性アルミニウム含有廃液である特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(3) 前記シュウ酸錯体が、トリス(オキサラト)アルミニウム(Ⅲ)酸アンモニウムである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の製造法。

(4) (ロ)の工程において、前記シュウ酸錯体を焼成してアルミナに熱分解する特許請求の範囲第(1)項、第(2)項または第(3)項記載の製造法。

(5) (ハ)の工程において、前記シュウ酸錯体をプラズマ中に噴霧してアルミナに熱分解する特許請求の範囲第(1)項、第(2)項または第(3)項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、アルミナの製造法に関し、酸性アルミニウム溶液からアルミニウムのシュウ酸錯体を経てアルミナを製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

アルミナの製造法は、従来からバイヤー法など多くの方法がある。バイヤー法以外何らかの中間生成化合物を産する方法には、アルミニウムアルコキシド(例えばアルミニウムイソプロポキシド $(Al(OCH_2CH_3)_3)_n$)に蒸留水を加え加熱脱揮しながら加水分解を行い、アルミナ水和物 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ の沈澱を得、これを焼成することでアルミ

ナ粉末を得るアルコキシド法がある。

また①硫酸アルミニウムと硫酸アンモニウムを加熱下のもとで水に溶解する。②水酸化アルミニウムに硫酸を添加する。③硫酸酸性アルミニウム溶液にアンモニア水を添加する。などの方法で明ばんを品析させ、これを加熱、熱分解させてアルミナを得るアンモニウム明ばん法などがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来のアルコキシド法では、出発原料としてアルミニウムアルコキシドを用いてコストが高くなる。また、アンモニウム明ばん法では、高純度化のために再結晶プロセスが長くなり、さらに高い分解温度、腐食性分解ガスの発生といった問題がある。

この発明は、上述の事情に起因なされたものであり、この目的とするところは、低いコスト、低い分解温度で、高純度かつ超微粒子のアルミナを製造する方法を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、上述の目的達成のために、種々試

験研究を行った結果、酸性アルミニウム溶液からアルミニウムのシュウ酸錯体を経てアルミナを製造すれば、目的達成に有効であることを見出し、この発明を完成するに至った。

すなわち、この発明のアルミナの製造法は、下記(イ)ないし(ハ)の工程を含むものである。

- (イ) 酸性アルミニウム水溶液を塩基性物質で中和して水酸化アルミニウムを生成させる工程。
- (ロ) 前記水酸化アルミニウムをシュウ酸とシュウ酸アンモニウムとの混液に溶解し、これを濃縮して、アルミニウムイオンとシュウ酸錯体とに品析させる工程。
- (ハ) 前記シュウ酸錯体を加熱してアルミナに熱分解する工程。

この発明の好ましい態様として、酸性アルミニウム水溶液を酸性アルミニウム含有廃液とすることができる。

この発明の態様として、アルミニウムのシュウ酸錯体をトリス(オキサラト)アルミニウム(Ⅲ)酸アンモニウムとすることができる。

この発明の望ましい態様として、前記(ハ)工程において、前記シュウ酸錯体を焼成してアルミナに熱分解してもよい。

別の態様として、前記(ハ)工程において、前記シュウ酸錯体をプラズマ中に噴霧してアルミナに熱分解することもできる。

以下この発明を、より詳細に説明する。

この発明によるアルミナの製造法の(イ)工程において、酸性アルミニウム水溶液を塩基性物質で中和して水酸化アルミニウムを生成する。

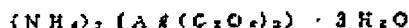
この発明において用いることのできる酸性アルミニウム水溶液は、塩素イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオンなど、またはこれらの混合イオンを含む酸性アルミニウム水溶液である。アルミニウムイオン濃度は、この発明において任意であるが、所望により希釈または濃縮して濃度調整することができる。この発明において用いる酸性アルミニウム水溶液として、例えば、アルミニウム電解コンデンサ製造時に排出されるエッチング廃液を用いることができる。この廃液は、塩

素イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオンなどを含む強酸性アルミニウム廃液であり、従来パルプ製造におけるアルカリ廃液の中和剤として利用されていたものである。この発明の出発原料として、この廃液を用いれば、アルミニウムを回収することができるので、資源回収の観点から有効である。

この(イ)工程で用いられる塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニアなどがあり、好ましくはアンモニアである。塩基性物質の添加量は、酸性アルミニウム溶液の濃度、酸強度などにより適宜変更することが望ましい。

中和により得られた水酸化アルミニウムの沈澱は、好ましくは濾別して水洗する。この発明の(ロ)工程において、この水酸化アルミニウムをシュウ酸とシュウ酸アンモニウムの混液に溶解させる。未溶解の水酸化アルミニウムがある場合、濾別しておくことが望ましい。溶解は、例えば80℃の湯浴上で加熱して行われる。水酸化アルミ

ニウムが溶解された前記の混液を濃縮する。この濃縮は、例えば加熱して溶媒の水を蒸発除去して行う。濃縮度は、元の混液の濃度によって異なり、例えば、体積で約1/10程度である。アルミニウムのシュウ酸錯体の晶析は、上記の濃度の他に冷却によって促進することができる。晶析するアルミニウムのシュウ酸錯体は、例えば、



で表されるトリス（オキサラト）アルミニウム

（Ⅲ）酸アンモニウム錯体の3水塩である。得られたシュウ酸錯体は、再結晶等の操作によって精製することが好ましい。

この発明の製造法（ハ）工程において、アルミニウムのシュウ酸錯体は加熱され、アルミナに熱分解される。この錯体の熱分解は、例えば、得られた錯体の結晶を、その錯体の熱分解温度以上の温度、例えば、約430℃に焼成して行うことができ、また、得られた錯体の分散液または溶液を焼成結合型ガラス装置中に噴霧して行うこともできる。この熱分解は、酸化性雰囲気で行うこ

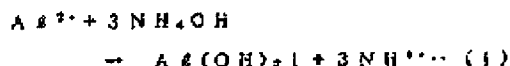
とが望ましい。

錯体の熱分解により得られるアルミナの形態は、熱分解の方法により決まる。例えば、前記の焼成法では、非晶質アルミナが得られ、プラズマ法では、γ-アルミナが得られる。また、公知の方法でこれらのアルミナを他の結晶形のものに変換してもよい。得られたアルミナは、一般の用途に利用することができる。

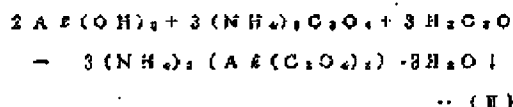
（作用）

この発明のアルミナの製造法は、次のような反応、作用メカニズムによって進むものと考えられる。なお、この説明は、この発明を理解するためのものであって、この発明の範囲を限定しようとするものではない。

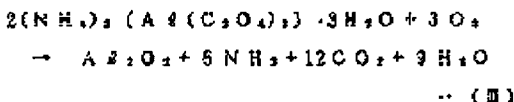
酸性アルミニウム水溶液に塩基性物質で中和すると、下記反応式（Ⅰ）のように、水酸化アルミニウムが生成する。なお、この式は、塩基物質としてアンモニアを用いる。



水酸化アルミニウムをシュウ酸とシュウ酸アンモニウムとの混液に溶解し、濃縮すると、その錯体、トリス（オキサラト）アルミニウム（Ⅲ）酸アンモニウムが下記反応式（Ⅱ）のように晶析する。なお、晶析する結晶は、温度によって3水塩、2水塩または1.5水塩のいずれかになり、この式（Ⅱ）は3水塩の場合である。



次いで、アルミニウムのシュウ酸錯体を酸化性雰囲気中で加熱し、熱分解すると、次式（Ⅲ）のようにアルミナを生成する。



溶液中のアルミニウムは、上記反応式（Ⅰ）でほぼ100%回収され、上記反応式（Ⅲ）でも同様にはほぼ100%進行する。したがってアルミニウムの回収率を高くすることができる。

（実施例）

以下、この発明を、実施例によって具体的に説明する。

例1

アルミニウムイオン濃度15g/lの塩酸系廃液400mlを水で5倍に希釈して2ℓにした。このアルミニウムイオン濃度3g/lの希釈液に25%アンモニア水380gを加えて水酸化アルミニウムの沈澱を生成させ、この沈澱を濾過し水洗した。なおこの水酸化アルミニウムは、水和物あるいは含水水酸化アルミニウムの形で得られている。

次にシュウ酸アンモニウム213g（1.5モル）とシュウ酸189g（1.5モル）を水4ℓに溶解し、この混液に上記水酸化アルミニウム35gを加えた。80℃で溶浴上で溶解させ、約1時間後に未反応水酸化アルミニウム沈澱を濾別した。得られた濾過液3800mlを約400mlに濃縮して結晶を析出させた。精製のために再結晶を行い、再析出後アルコールで洗浄した。

精製した結晶を約500℃にて酸素雰囲気中で約1時間熱分解した。得られた非晶質アルミナは、10.8g (回収率95%)であり、その一次粒径は、0.2μmであった。

例2

例1と同様に、トリス(オキシラト)アルミニウム(前)酸アンモニウム錯体溶液を調製し、それを蒸縮、再結晶、洗浄後にその錯体の結晶を得た。この結晶50gを粉碎し、蒸留中に溶解させて溶液(アルミニウム濃度1M/l)を調製した。この液を6000~6500Kの誘導結合型プラズマ装置中に噴霧して球状のγ-Al₂O₃に熱分解した。得られたアルミナは、6.3g (回収率39%)であり、その粒径は100~200nmであった。

(発明の効果)

この発明の製造法によって、次の効果を得ることができる。

(a) アルミニウム溶液から定量的に反応が進行し、アルミニウムの回収率は再結晶による精製過程で

決まる。原液中にカチオン不純物が少ない場合、水酸化アルミニウムの過剰の酸処理でほぼ完全に除去できるので、ほぼ100%の回収が可能であり、カチオン不純物が多い場合でも、再結晶の繰り返しが多くなるだけなので、約50%の回収が可能である。また、アニオン不純物に対しては、シェウ酸錯体が負の大きな電荷を有しているため、大量の硫酸イオン、リン酸イオン、シェウ酸イオン、硫酸イオン等が存在していても、再結晶過程で容易に純度を上げることができる。

(b) アルミニウムを錯体として溶液から分離し、その錯体結晶を再結晶させ易いために、最終アルミナ中への不純物の混入が少なく、高純度のアルミナを製造することができる。

(c) アルミニウムのシェウ酸錯体を熱分解するので、熱分解温度を低くすることができ、例えば0.01~0.2μmの超微細のアルミナを得ることができる。

(d) 酸性アルミニウム溶液(出発原料)として酸性アルミニウム廃液を用いれば、安価にアルミナ

を製造することができると共に、資源循環の観点からその回収再利用に資することができる。

(e) 誘導結合型プラズマに噴霧する場合、従来は硝酸塩、塩化物を用いていたのでノズルが詰まるという問題があったが、トリス塩を用いることでノズルの詰まりがなくなり、効率的に生産することができる。

特許出願人 ケーデーケー株式会社

(ほか3名)

出願人代理人 弁理士 杉 林 信 彰

